



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività  
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi  
Ufficio G2

REC'D 04 JUL 2003

WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. PG2002 A 000013



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li 11 GIU. 2003

IL DIRIGENTE

Giampietro Carlotto

*Giampietro Carlotto*

BEST AVAILABLE COPY





## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA . PG 2002 A 0013

REG. B

DATA DI DEPOSITO 13/03/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

## D. TITOLO

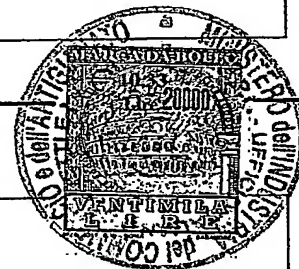
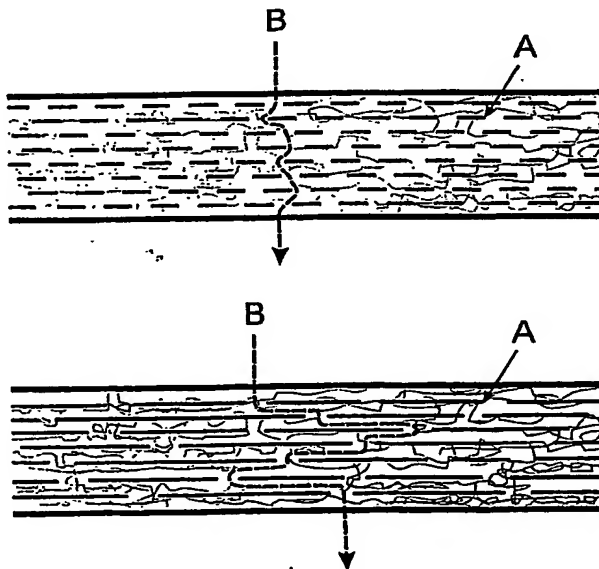
MEMBRANE A CONDUZIONE PROTONICA CONTENENTI FOSFATO DI ZIRCONIO. O  
FOSFATI SOLFOARILENFOSFONATI DI ZIRCONIO DISPERSI IN UNA MATRICE  
POLIMERICA

## L. RIASSUNTO

L'invenzione fornisce membrane composite costituite da uno ionomero dello stato dell'arte uniformemente riempito con particelle di  $\alpha$ -fosfato di zirconio o di un fosfato-solfoarilenfosfonato di zirconio aventi spessore e superficie controllata. Le membrane composite sono preparate a partire da una dispersione colloidale di  $\alpha$ -fosfato di zirconio, o di un fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio, e da una soluzione di uno ionomero dello stato dell'arte. Le particelle colloidali vengono trasferite nella soluzione dello ionomero mescolando la dispersione con la soluzione o mediante trasferimento di fase. La membrana è ottenuta rimuovendo il solvente per riscaldamento o usando un adatto non-solvente.

Oltre alle membrane composite e al metodo di preparazione, è rivendicato l'uso delle suddette membrane per migliorare le prestazioni globali delle celle a combustibile a idrogeno e a metanolo indiretto, e per diminuire la permeabilità del metanolo nelle celle a metanolo diretto.

## M. DISEGNO



Descrizione dell' invenzione industriale dal titolo:

"MEMBRANE A CONDUZIONE PROTONICA CONTENENTI FOSFATO DI ZIRCONIO O FOSFATI SOLFOARILENFOSFONATI DI ZIRCONIO DISPERSI IN UNA MATRICE POLIMERICA"

a nome : FuMA-Tech

deposita *in data* 13-3-2002

presso la Camera di Commercio Industria Artigianato Agricoltura di Perugia.

Le celle a combustibile (FC) che impiegano come elettrolita solido membrane polimeriche a conduzione protonica sono attualmente le più adatte per le auto elettriche ed in generale per i dispositivi elettrici portatili. Come ben noto, tre principali tipi di celle a combustibile (che di solito prendono nome dal combustibile usato) sono attualmente oggetto di intensa ricerca. Celle a combustibile alimentate con idrogeno puro (FC ad idrogeno), con idrogeno contenuto nel gas di reforming (FC a metanolo indiretto) e con metanolo puro (FC a metanolo diretto). La membrana a conduzione protonica riveste un ruolo molto importante tanto che, per avere un buon rendimento, deve possedere caratteristiche specifiche per ogni tipo di cella. Grazie alla loro elevata conducibilità protonica a bassa temperatura e alla loro eccellente stabilità chimica, le membrane perfluorocarbossisolfoniche, come ad esempio il Nafion, sono attualmente le più adatte per "FC a idrogeno". Tuttavia le membrane di Nafion sono molto costose e inoltre la loro efficienza diminuisce a temperature  $> 70-80^{\circ}\text{C}$ , a causa della difficoltà di mantenere idratata l'intera membrana a temperature più elevate.

La suddetta limitazione nella temperatura di esercizio rende difficile il raffreddamento degli stacks; inoltre, quando le membrane di Nafion sono usate in "FC a metanolo indiretto", il gas di reforming deve essere purificato accuratamente dal monossido di carbonio. Ciò in quanto, specialmente a basse temperature, il CO avvelena il catalizzatore

anodico anche a livelli di soli 10 ppm a causa della formazione di un addotto Pt-CO. Tuttavia, poiché tale addotto è termolabile, temperature di lavoro nell'intorno di 120-140°C dovrebbero essere sufficientemente alte per prevenirne la formazione e permettere quindi l'uso di idrogeno prodotto dal reforming di alcanoli o idrocarburi. Infine, le membrane di Nafion presentano alta permeabilità al metanolo e per questo non possono essere usate nelle "FC a metanolo diretto".

Il problema di ottenere membrane polimeriche a conduzione protonica che associno buone proprietà meccaniche con bassa permeabilità al metanolo, e/o con una elevata conducibilità protonica al di sopra di 70-80°C, può essere affrontato secondo due diverse strategie: 1) sintesi di nuovi ionomeri caratterizzati dalle proprietà desiderate, 2) miglioramento delle proprietà degli ionomeri dello stato dell'arte per aggiunta di particelle inorganiche che, per la loro forma e dimensione, siano in grado di ridurre la permeabilità della membrana al metanolo, e/o che per la loro idrofilicità possano facilitare (o persino aumentare) l'idratazione dello ionomero a temperature al di sopra di 80°C.

Per quanto concerne la seconda strategia, nel brevetto USA 5, 523, 181, è riportato che un miglioramento delle condizioni di umidificazione delle membrane perfluorocarbossisolfoniche può essere ottenuto disperdendo nelle membrane particelle di gel di silice. Tale modifica permette di far funzionare la cella a combustibile ad umidità relativa ridotta, sebbene a temperature inferiori a 100°C. Temperature di esercizio più elevate possono essere raggiunte con un adatto trattamento termico della membrana modificata, come descritto nel brevetto EP 0 926 754.

Inoltre nel brevetto internazionale WO96/29752 è riportato che una riduzione della permeabilità al metanolo è stata effettivamente ottenuta mediante aggiunta di particelle inorganiche tra le quali, in particolare, il fosfato di zirconio.

Relativamente al problema dell'eccessiva permeabilità al metanolo, i recenti successi industriali nella preparazione di nanopolimeri riempiti con argille organofiliche hanno fornito una chiara evidenza che la presenza di particelle lamellari può diminuire considerevolmente la permeabilità ai gas della matrice polimerica. Ciò è una conseguenza del fatto che, durante l'estrusione, le particelle lamellari tendono a orientarsi parallelamente alla superficie della membrana. Come mostrato schematicamente nella figura annessa, la presenza di particelle (A) orientate in modo adatto rende il percorso della molecola che diffonde (B) tanto più lungo, quanto maggiore è la superficie delle particelle. Si può pertanto prevedere che la permeabilità di uno ionomero al metanolo diminuisca quando la sua matrice è riempita con particelle lamellari in accordo con l'effetto sperimentalmente trovato per il fosfato di zirconio nel citato brevetto internazionale. Va fatto tuttavia notare che in tale brevetto non è stata ben capita l'importanza delle dimensioni e dell'orientazione delle particelle lamellari. Inoltre, poiché il fosfato di zirconio è un composto del tutto insolubile nei solventi noti, l'inserzione è stata realizzata mediante precipitazione in situ. Ciò non consente di controllare l'orientazione, le dimensioni e lo sfogliamento delle particelle lamellari.

E' stata pertanto individuata l'opportunità di introdurre il fosfato di zirconio nelle matrici ionomeriche con una procedura del tutto diversa che renda possibile l'ottenimento di dispersioni uniformi di particelle lamellari della grandezza desiderata e orientate per la maggior parte parallelamente alle facce della membrana.

Tuttavia, poiché il fosfato di zirconio ha una conducibilità protonica relativamente modesta, la sua dispersione in uno iomero di elevata conducibilità protonica può portare ad una diminuzione della conducibilità totale, specialmente per alte percentuali di particelle inorganiche.

Al fine di non ridurre, e possibilmente aumentare la conducibilità dello ionomero, è stata pertanto individuata anche la necessità di modificare le membrane a conduzione protonica dello stato dell'arte disperdendo nella matrice polimerica componenti idrofili a struttura lamellare e dotati allo stesso tempo di conducibilità protonica confrontabile con, o superiore a, quella dello ionomero nel quale debbono essere dispersi.

Poiché anche i composti lamellari ad elevata conducibilità protonica sono molto insolubili, è stata individuata anche in questo caso la necessità di trovare una procedura, diversa da quella della precipitazione in situ, adatta a disperdere uniformemente e con la giusta orientazione le particelle lamellari nella matrice polimerica.

E' noto dalla letteratura (G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, E. Montoneri, *Solid State Ionics* 50 (1992) 315; G. Alberti, L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, E. Montoneri, *Solid State Ionics* 84 (1996) 97) che alcuni fosfati solfoarilenfosfonati di zirconio con struttura a strati di tipo  $\alpha$  o  $\gamma$  presentano conducibilità protonica dell'ordine di  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ . Questi composti sono rappresentati dalle formule generali  $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{2-x}(\text{O}_3\text{P-Ar})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $0 < x \leq 2$  (composti di tipo  $\alpha$ ), o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2)_{1-x}(\text{HO}_3\text{P-Ar})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $0 < x \leq 1$  (composti di tipo  $\gamma$ ), in cui Ar è un arilen solfonato. Questi composti devono essere considerati più idrofili della silice a causa del carattere superacido della funzione solfonica.

Polveri di fosfati metasolfofenilenfosfonati di zirconio amorfi di composizione  $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{2-x}(\text{O}_3\text{P-Ar})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $x=1$  e  $1.5$ , supportate da poli-etero-etero chetone, sono già state usate per la preparazione di membrane composite contenenti il 40% di conduttore protonico, senza avere alcuna perdita della conducibilità dello ionomero (E. Bonnet, D.J. Jones, J. Rozière, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio, E. Ramunni, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3 (2000) 87). Risultati simili sono stati anche ottenuti con membrane di Nafion 1100 contenenti il 20% di una polvere di un  $\alpha$ -





titanio fosfato metasolfofenilenfosfonato (G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, **Solid State Ionics** 145 (2001) 249).

E' stato sorprendentemente trovato che alcuni fosfati solfofenilenfosfonati di zirconio, sia amorfi che con struttura a strati di tipo  $\alpha$  o  $\gamma$ , formano dispersioni colloidali stabili in alcuni solventi organici (quali N,N'-dimetilformammide (DMF), N-metil 2-pirrolidone (NMP), dimetilsolfossido, acetonitrile, alcanoli) o in loro miscele con acqua.

E' stato anche sorprendentemente trovato che il fosfato di zirconio di tipo  $\alpha$ , dopo un adatto processo di intercalazione – deintercalazione di propilammia, può essere disperso in N,N'-dimetilformammide o N-metil 2-pirrolidone. Inoltre, a seconda del grado di cristallinità del materiale di partenza e delle condizioni usate nel processo di deintercalazione, è possibile ottenere dispersioni di particelle lamellari con spessore fra  $\approx 10$  e  $\approx 100$  nm ed area superficiale fra  $\approx 0.1$  e  $\approx 10 \mu\text{m}^2$ .

La disponibilità delle suddette dispersioni è un buon punto di partenza per disperdere uniformemente in una matrice polimerica sia il fosfato di zirconio sia i fosfati solfofenilenfosfonati di zirconio. Inoltre, poiché le dimensioni delle particelle lamellari in tali dispersioni dipendono in gran parte dalle dimensioni delle particelle del materiale da cui sono ottenute, si ha la possibilità di riempire la matrice polimerica con particelle di dimensione e forma controllata. Questo, come accennato precedentemente, è un indubbio vantaggio in confronto con la formazione in situ di fosfato di zirconio, descritta nel già citato brevetto internazionale WO96/7952, ed appare particolarmente importante ai fini del controllo della riduzione della permeabilità delle membrane al combustibile e, in particolare, al metanolo.

E' obiettivo della presente invenzione fornire una membrana composita costituita da uno ionomero dello stato dell'arte e da un fosfato-solfoarilenfosfonato di zirconio la cui

conducibilità è dello stesso ordine di grandezza, o possibilmente più alta, di quella della membrana ionomerica pura.

E' ulteriore obiettivo della presente invenzione fornire una membrana composita, costituita da uno ionomero dello stato dell'arte, riempita con particelle lamellari di fosfato di zirconio uniformemente disperse ed aventi spessore e superficie controllata.

E' ulteriore obiettivo della presente invenzione fornire un procedimento per la preparazione di una membrana composita costituita dal suddetto ionomero e da fosfato di zirconio, o da un fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio, a partire da una soluzione dello ionomero e da una dispersione colloidale di fosfato di zirconio, o del suddetto fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio.

L'invenzione consiste nella preparazione di una dispersione colloidale di  $\alpha$ -fosfato di zirconio o di un fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio conduttore protonico in un solvente o una miscela di solventi appropriati, e nel successivo trasferimento delle particelle colloidali nella soluzione di uno ionomero dello stato dell'arte. La miscela così ottenuta è colata sulla superficie di un supporto piano ed il solvente è rimosso mediante riscaldamento o l'uso di un adatto non-solvente. Il trasferimento delle particelle colloidali nella soluzione dello ionomero può essere effettuato *a)* mescolando la soluzione dello ionomero con la dispersione colloidale oppure *b)* mediante trasferimento di fase. Nel primo caso lo stesso solvente può essere usato per la soluzione e la dispersione. Se invece si usano diversi solventi, si deve evitare che il solvente del polimero provochi la flocculazione del colloide e che il solvente della dispersione colloidale causi la precipitazione del polimero.

Gli esempi che seguono sono riportati per facilitare la comprensione della presente invenzione e non devono intendersi come limitazione della stessa.

#### ESEMPIO 1

*Preparazione di una membrana composita polieterechetone solfonato/fosfato di zirconio ottenuta mescolando la soluzione dello ionomero in NMP con una dispersione colloidale di  $\alpha$ -fosfato di zirconio in DMF*

a) Una dispersione colloidale in acqua di  $\alpha$ -fosfato di zirconio intercalato con propilammmina ( $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ) è preparata come descritto da G. Alberti, M. Casciola and U. Costantino, **J. Colloid and Interface Science** 107 (1985) 256. La dispersione è trattata con HCl 1M in modo da avere  $\text{pH} < 2$ . Il solido è separato dalla soluzione e lavato con DMF sotto vigorosa agitazione. Un precipitato gelatinoso, contenente il 4% di  $\alpha$ -fosfato di zirconio anidro, si deposita per centrifugazione a 3000 rpm. Il lavaggio è ripetuto fino ad eliminazione degli ioni cloruro.

b) Una quantità pesata di polieterechetone solfonato con capacità di scambio 1.3 meq/g (s-PEK1.3), corrispondente a 9 g di ionomero anidro, sono disciolti in NMP in atmosfera di azoto a  $130^\circ\text{C}$ . 25 g del precipitato gelatinoso di  $\alpha$ -fosfato di zirconio sono dispersi nella soluzione del polimero. La miscela così ottenuta è usata per ottenere una membrana per mezzo di un "film casting processor" semiautomatico di tipo Erichsen. Il solvente è poi eliminato essiccando per un'ora a  $80^\circ\text{C}$  e per 30 minuti a  $120^\circ\text{C}$ . La membrana così ottenuta (spessore 0.035 mm e contenente il 10% in peso di particelle inorganiche) viene conservata in acqua.

#### ESEMPIO 2

*Preparazione di una membrana composita s-PEK/fosfato solfofenilenfosfonato di zirconio ottenuta mescolando la soluzione di uno ionomero in DMF con una dispersione colloidale del fosfonato nello stesso solvente*

a) Preparazione di  $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$

7.5 ml di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M e 15 ml di acido metasolfenilenfosfonico 1M sono mescolati e concentrati a  $80^\circ\text{C}$  per una notte. La densa soluzione così ottenuta è mescolata con 50 ml

di acetonitrile e la minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. 13.6 ml di una soluzione acquosa di  $\text{ZrOCl}_2$  0.75M sono quindi aggiunti goccia a goccia alla soluzione degli acidi in acetonitrile. Si forma un precipitato bianco che è mantenuto sotto agitazione per 30 minuti e poi lavato per due volte con  $\text{HCl}$  2M (2 x 50 ml) e due volte con acetonitrile (2 x 50 ml). Il precipitato umido che si ottiene dopo centrifugazione a 3000 rpm è usato per la preparazione di una dispersione colloidale del fosfato solfofenilfosfonato di zirconio in N,N'-dimetilformammide (DMF).

b) Preparazione di una dispersione colloidale di  $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$  in DMF

Una quantità pesata del precipitato umido suddetto è mescolato con una quantità uguale di DMF e mantenuto sotto agitazione per una notte. La miscela è lasciata a riposo per un giorno per permettere la sedimentazione del solido. La dispersione colloidale supernatante ha la seguente composizione: 9%  $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$ , 50% DMF e 41% acetonitrile.

c) Preparazione della membrana

Una quantità pesata di s-PEK1.3 (corrispondente a 1.2 g di ionomero anidro) viene sciolta, a 130°C e sotto vigorosa agitazione, in 8 g di NMP. Successivamente, 3.37 g della dispersione colloidale descritta al punto b) vengono mescolati con 9.05 g della soluzione di s-PEK1.3. La miscela è mantenuta sotto agitazione per 30 minuti e colata su una lastra di vetro. Il solvente è eliminato come indicato nell'esempio 1. La membrana così ottenuta (spessore 0.05 mm e contenente  $\approx 20\%$  di materiale inorganico) è conservata in acqua. La sua conducibilità protonica a 100°C è  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  e  $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  ad umidità relativa pari a 80 e 100%, rispettivamente.

## CONTROESEMPIO 2

La soluzione del polimero usato nell'esempio 1 è colata su una lastra di vetro. Il film così ottenuto è scaldato per un'ora a 80°C e per 30 minuti a 120°C. La membrana così ottenuta



viene staccata dalla lastra di vetro per immersione in acqua. La conducibilità della membrana, a 100°C, è  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  e  $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  ad umidità relativa pari a 80 e 100%, rispettivamente.

### ESEMPIO 3

*Preparazione, mediante trasferimento di fase, di una membrana di fosfato solfofenilfosfonato di zirconio amorfo disperso in polieterechetone solfonato*

Il precipitato ottenuto nell'esempio 1a è dapprima scaldato a 80°C e successivamente a 120°C per rimuovere l'acetonitrile. Una dispersione acquosa al 20% di fosfato solfofenilfosfonato di zirconio anidro è mantenuta sotto agitazione per un'ora e quindi lasciata a riposo per due ore, in modo da permettere la sedimentazione delle particelle più grandi. La fase liquida, separata per decantazione, contiene il 15% di  $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$ . 1.05 g di s-PEK1.3 sono sciolti sotto vigorosa agitazione in 8 g di un solvente appropriato, ad esempio NMP, DMF o dimetilsolfossido, a 130°C. La suddetta dispersione acquosa è mescolata con la soluzione del polimero in modo che la percentuale in peso del materiale inorganico nella membrana anidra sia compresa fra 1 e 40%, preferibilmente fra 5 e 30%. Il solvente basso bollente è rimosso per evaporazione così che il materiale inorganico passa dalla fase acquosa alla fase organica. Il prodotto ottenuto è colato su un supporto di vetro ed il film risultante seccato come descritto nell'esempio 1. La conducibilità di una membrana contenente il 10% di materiale inorganico, a 100°C e ad umidità relativa pari a 80%, è  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ .

## RIVENDICAZIONI

- 1) Una membrana composita a conduzione protonica costituita da una matrice polimerica riempita con particelle di un fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio.
- 2) La membrana della rivendicazione 1 in cui la matrice polimerica è quella di uno ionomero a conduzione protonica.
- 3) La membrana delle rivendicazioni 1-2 in cui la matrice polimerica è uno ionomero sintetico dello stato dell'arte scelto fra i polimeri perfluorocarbossisolfonici, i poli-etere-chetoni solfonati, i poli-solfoni solfonati, i poli-etere-solfoni solfonati.
- 4) La membrana delle rivendicazioni 1-3 in cui il fosfato-solfoarilenfosfonato di zirconio contiene specificatamente uno o più gruppi fosfonato legati all'atomo di zirconio.
- 5) La membrana della rivendicazione 4 in cui il solfoarilenfosfonato è preferibilmente il metasolfofenilenfosfonato.
- 6) Un metodo per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica delle rivendicazioni 1-5 articolato nei seguenti punti: a) preparazione di un fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio a struttura lamellare, b) preparazione di una dispersione colloidale del fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio in un adatto solvente o miscela di solventi, c) trasferimento delle particelle del fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio dalla dispersione colloidale ad una soluzione dello ionomero delle rivendicazioni 2 e 3, d) uso della miscela così ottenuta per formare le membrane su un supporto piano che vengono rimosse dopo l'eliminazione del solvente
- 7) Il metodo per la preparazione di una membrana composita a conduzione protonica della rivendicazione 6 in cui la dispersione colloidale del fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio è ottenuta in solventi organici quali N,N'-dimetilformammide, N-metil 2-pirrolidone, dimetilsolfossido, acetonitrile, alcanoli, o in loro miscele, o in acqua o in miscele acqua - solvente organico.

8) Un metodo per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica costituite da uno ionomero sintetico delle rivendicazioni 2 e 3 riempito con particelle lamellari di  $\alpha$ -fosfato di zirconio articolato nei seguenti punti: a) esfoliazione dell' $\alpha$ -fosfato di zirconio in soluzione acquosa mediante intercalazione - deintercalazione di un'alchilammmina, b) dispersione in un solvente organico dell' $\alpha$ -fosfato di zirconio ottenuto dal precedente processo di intercalazione - deintercalazione, c) mescolamento della dispersione con una soluzione organica di uno ionomero dello stato dell'arte, d) uso della miscela così ottenuta per formare le membrane come indicato nella rivendicazione 6.

9) Il metodo per la preparazione di una membrana composita a conduzione protonica della rivendicazione 8 dove la dispersione colloidale dell' $\alpha$ -fosfato di zirconio è ottenuta usando  $N,N'$ -dimetilformammide o  $N$ -metil 2-pirrolidone.

10) I metodi per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica delle rivendicazioni 6 e 8 nei quali la miscela contenente lo ionomero e il fosfato di zirconio o il fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio è ottenuta mescolando la soluzione dello ionomero con la dispersione colloidale del fosfato di zirconio o del fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio.

11) I metodi per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica della rivendicazione 10 nei quali la soluzione dello ionomero e la dispersione colloidale sono preparate nello stesso solvente o in diversi solventi, purché il mescolamento della soluzione con la dispersione non causi la flocculazione del colloide o la precipitazione del polimero.

12) Il metodo per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica della rivendicazione 6 in cui la miscela contenente lo ionomero e il fosfato di zirconio o il fosfato solfoarilenfosfonato di zirconio è ottenuta mediante trasferimento di fase.

13) I metodi per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica delle rivendicazioni 6 e 8 nei quali il solvente è rimosso per evaporazione dalla miscela polimero - colloide delle rivendicazioni 10-12.

14) I metodi per la preparazione di membrane composite a conduzione protonica delle rivendicazioni 6 e 8 nei quali il solvente è rimosso dalla miscela polimero - colloide delle rivendicazioni 10-12 per mezzo di un non-solvente, come ad esempio l'acqua.

15) Uso dei metodi delle rivendicazioni 6 e 8 per ridurre la permeabilità al metanolo e/o per migliorare le proprietà meccaniche delle membrane ionomeriche dello stato dell'arte.

16) Uso delle membrane composite delle rivendicazioni 1-5 per migliorare la prestazione globale delle membrane ionomeriche dello stato dell'arte in celle a combustibile a idrogeno, a metanolo indiretto e a metanolo diretto.

17) Uso delle membrane composite contenenti il fosfato di zirconio, preparate secondo il metodo della rivendicazione 8, per migliorare la prestazione globale delle membrane ionomeriche dello stato dell'arte in celle a combustibile a idrogeno e a metanolo indiretto operanti a temperature  $> 80^{\circ}\text{C}$ .

18) Uso delle membrane preparate con il metodo della rivendicazione 8 in celle a combustibile a metanolo diretto.

Il Richiedente

FuMA-Tech



Bernd Bauer, Managing Director

**FuMA-Tech**

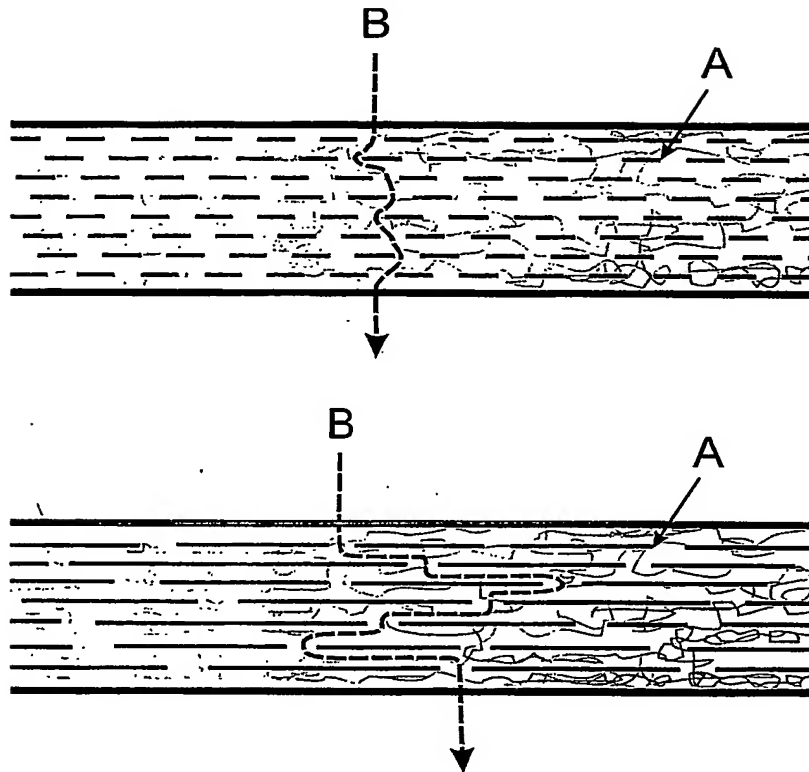
Gesellschaft für funktionelle Membranen  
und Anlagentechnologie mbH  
Am Grubenstollen 11

66386 St. Ingbert



*(Dr. Ettore Neri)*  
*u. neri*





(Dr. Ettore Neri)

Figura 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**